

Rec'd PCT/PTO

22 DEC 2004

PO/KR 03/02412

RO/KR 13.11.2003

REC'D 25 NOV 2003

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0074325
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 27일
Date of Application NOV 27, 2002

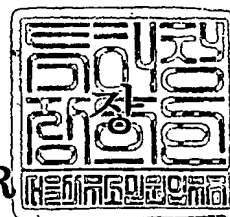
출원인 : 주식회사 포스코
Applicant(s) POSCO



2003 년 11 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서		
【권리구분】	특허		
【수신처】	특허청장		
【참조번호】	0001		
【제출일자】	2002.11.27		
【국제특허분류】	C21D 8/12		
【발명의 명칭】	침규확산 피복조성물 및 이를 이용한 고규소 전기강판 제조방법		
【발명의 영문명칭】	Coating composition and method for manufacturing high silicon electrical steel sheet		
【출원인】			
【명칭】	주식회사 포스코		
【출원인코드】	1-1998-004076-5		
【대리인】			
【성명】	손원		
【대리인코드】	9-1998-000281-5		
【포괄위임등록번호】	1999-047186-5		
【대리인】			
【성명】	김성태		
【대리인코드】	9-1999-000487-4		
【포괄위임등록번호】	2000-032383-6		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	최규승		
【성명의 영문표기】	CHOI, Kyu Seung		
【주민등록번호】	520108-1273919		
【우편번호】	790-785		
【주소】	경북 포항시 남구 괴동동1번지 (주)포스코내		
【국적】	KR		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 손원 (인) 대리인 김성태 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	2	면	2,000 원

1020020074325

출력 일자: 2003/11/10

【우선권 주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	31,000	원		
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】

【요약】

침규확산 피복조성물 및 이를 이용한 고규소 전기강판 제조방법이 제공된다.

본 발명은, 그 입도가 -325mesh이고 Si를 20~70중량% 함유한 Fe-Si계 소성분말 100중량부; 및 상기 Fe-Si계 소성분말기준으로 실리카를 그 고형분 기준으로 15~30중량부 함유한 콜로이달 실리카용액;을 포함하여 조성되고,

상기 Fe-Si계 소성분말은 그 표면에 산소함량 2.0%이하의 표면산화물층을 가짐을 특징으로 하는 전기강판 피복조성물, 및 이러한 피복조성물을 이용한 고규소 전기강판 제조방법에 관한 것이다.

【색인어】

고규소 전기강판, 침규제, 콜로이달 실리카

【명세서】

【발명의 명칭】

침규확산 피복조성물 및 이를 이용한 고규소 전기강판 제조방법{Coating composition and method for manufacturing high silicon electrical steel sheet}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

1> 본 발명은 전기강판내 침규처리를 위한 피복조성물 및 이를 이용한 전기강판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 확산소둔공정을 통하여 효과적으로 전기강판을 침규처리할 수 있는 피복조성물과, 이러한 피복조성물을 이용하여 제조되는 상용주파수 및 고주파 자기특성이 극히 우수한 고규소 전기강판의 제조방법에 관한 것이다.

2> 전기강판은 방향성 전기강판과 무방향성 전기강판으로 대별되는데, 통상 방향성전기강판이란 3% Si성분을 함유한 것을 특징으로 하여 결정립의 방위가 (110)[001]방향으로 정렬된 집합조직을 가지고 있으며 이 제품은 압연방향으로 극히 우수한 자기적특성을 가지고 있으므로 이 특성을 이용하여 변압기, 전동기, 발전기 및 기타 전자기기등의 철심 재료로 사용된다. 그리고 무방향성전기강판이란 결정립의 방위가 불규칙적으로 배열되어 있어 자화방향별 자성편차가 적은 전기강판으로서 이러한 특성을 이용하여 발전기, 모타등 자속의 방향이 변화하는 회전기기용 철심에 주로 사용된다

- 3> 최근에 들어 전기기기의 다양화에 따라 고주파영역에서 작동되는 기기에 대한 수요가 늘면서 고주파에서 자기적 특성이 우수한 철심소재에 대한 욕구가 증대되기 시작하였다.
- 4> 한편, Fe-Si 합금에서 규소함량이 증가할수록 철손중에서 이력손, 자왜, 보자력, 자기이방성이 감소하고 최대투자율이 증가하므로 고규소강제품은 우수한 연자성재료라 말할 수 있다. 이때 자왜의 감소 및 최대투자율의 증대는 규소함량의 증가에 따라 무한정 증가하는 것이 아니고 6.5%Si강에서 최고치를 보이며 또한 6.5%Si강은 상용주파수 뿐 만 아니라 고주파영역에서도 자기적 특성이 최고상태에 도달한다는 것은 전부터 잘 알려진 사실이다. 이러한 고규소강의 우수한 고주파수대의 자기적특성을 이용하여 가스터빈용 발전기, 전차전원, 유도가열장치, 무정전 전원장치등의 고주파 리액터와 도금전원, 용접기, X-선 전원등의 고주파변압기에 주로 적용할 수 있으며 주로 방향성규소강판의 대체재로 사용되고 있고, 그 외에도 모터의 소모전력을 줄이고 효율을 높이는 용도로 적용이 가능하다.
- 5> 그런데 Fe-Si강에서 규소함량이 증가할수록 규소강판의 연신율은 급격히 작아지므로, 3.5%이상의 규소를 함유하는 규소강판을 냉간압연법으로 제조하는 것은 거의 불가능한 것으로 알려져 있다. 따라서 규소함량이 높을수록 우수한 자기적특성을 얻을 수 있다는 사실을 알고 있음에도 불구하고 현존 기술로는 냉간압연법의 한계점으로 인식되어 냉간압연법의 한계를 극복할 수 있는 새로운 대체기술의 연구가 오래 전부터 시도되고 있다.
- 6> 지금까지 고규소강판을 제조할 수 있는 방법으로 알려진 기술들은 일특개소 56-3625호 등의 단롤 또는 쌍롤을 이용한 고규소강의 직접주조법이 있고, 일 특개소 62-103321호등의 적정온도의 가열상태에서 압연하는 온간압연법, 일특개평 5-171281호등의 내부에 고규소강을 넣고 외부에 저규소강을 넣은 상태에서 압연하는 크래드압연법이 알려져 있으나 이러한 기술들은 아직까지 상용화되지는 못하고 있는 실정이다.

7> 현재 고규소화 제품으로서 양산중인 기술은 3%급 무방향성제품을 SiCl_4 가스를 이용한 화학증착법(CVD법)으로 규소성분을 소재표면에 부화시킨 후 확산소둔시켜 고규소강을 제조하는 기술로서, 이 기술은 일특개소 62-227078 및 미국 USP 3423253등에 잘 알려져 있다. 그러나 화학증착후 확산소둔처리법은 화학증착기술 자체의 어려움으로 인해 기존 3%Si강 제품에 비해 약5배 이상의 고가격 판매가 불가피하여 우수한 자기적특성을 갖고 있는 제품임에도 불구하고 대중화 및 실용화에 어려움을 겪고 있다.

8> 현재 시중에 유통되고 있는 전기강판제품 중 고규소강 제품은 6.5% 규소함량의 무방향성 전기강판이 생산 판매되고 있을 뿐으로 이것은 결정립의 방위가 불규칙적으로 배열되어 있어 자화방향별 자성편차가 적은 회전기용으로 이용되지만, 압연방향에서의 자성만을 주로 이용하는 변압기용등에 우수한 특성을 보이는 방향성전기강판재의 고규소화제품은 아직까지 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 고규소화에 의한 우수한 자기특성을 방향성전기강판을 생산하고자 하는 여러 시도가 진행되고 있는 것으로 알려지고 있으나 생산에 성공하였다는 정보는 아직까지 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

9> 따라서 본 발명은 상술한 종래기술을 해결하기 위하여 마련된 것으로서, 전기강판의 표면에 도포되어 확산소둔공정을 통하여 전기강판을 고규소화하게 침규확산 피복조성물을 제공함을 그 목적으로 한다.

- 10> 또한, 본 발명은 상기 피복조성물을 전기강판의 표면에 도포한후, 확산소둔시켜 고규소 화합으로써 기존재 대비 훨씬 우수한 고주파 자기특성을 갖는 전기강판 제조방법을 제공함을 그 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- 11> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- 12> 그 입도가 -325mesh이고 Si를 20~70중량% 함유한 Fe-Si계 소성분말 100중량부; 및 상기 Fe-Si계 소성분말기준으로 실리카를 그 고형분 기준으로 15~30중량부 함유한 콜로이달 실리카 용액;을 포함하여 조성되고,
- 13> 상기 Fe-Si계 소성분말은 그 표면에 산소함량 2.0%이하의 표면산화물층을 가짐을 특징으로 하는 전기강판 피복조성물에 관한 것이다.
- 4> 또한 본 발명은, Si를 2.0~3.3중량% 범위로 함유하는 전기강판 표면에 상기와 같이 조성된 피복조성물을 도포한후 200~700℃에서 건조시키는 단계; 그리고 상기 건조된 강판을 20%이상의 수소함유 질소가스 분위기하에서 1000~1200℃온도범위로 확산소둔하는 단계;를 포함하는 고규소 전기강판 제조방법에 관한 것이다.
- 5> 또한 본 발명은, 강슬라브를 재가열한후 열간압연하고, 열연판소둔 및 냉간압연으로 그 두께를 조정하며, 탈탄소둔한후 2차재결정소둔하는 공정으로 이루어진 방향성 전기강판 제조공정에 있어서,
- 6> 상기 2차재결정이 완성된 방향성 전기강판의 표면을 산세하여 산화피막층을 제거한후 상기와 같이 조성된 피복조성물을 그 표면에 도포하고, 이어 상기 피복조성물이 도포된 강판을

건조한후, 20%이상의 수소함유 질소가스 분위기하에서 1000~1200℃온도범위로 확산소둔처리하는 것을 특징으로 하는 고규소 방향성 전기강판 제조방법에 관한 것이다.

7> 또한 본 발명은, 강슬라브를 재가열한후 열간압연하고, 열연판소둔 및 냉간압연으로 그 두께를 조정하며, 이어 냉연강판을 재결정소둔하는 공정으로 이루어진 무방향성 전기강판 제조 공정에 있어서,

8> 상기 냉간압연된 강판 표면에 상기와 같이 조성되는 피복조성물을 도포한후 건조시키고, 이어, 20%이상의 수소함유 질소가스 분위기하에서 1000~1200℃온도범위로 확산소둔처리하는 것을 특징으로 하는 고규소 무방향성 전기강판 제조방법에 관한 것이다.

9> 이하, 본 발명을 설명한다.

10> Si금속을 통상 950℃이상의 고온의 수소 또는 질소분위기하에서 Fe금속과 접촉시키면, Si성분은 Fe금속 소재내부로 확산해 들어가고, Fe금속은 초기 Si금속부로 확산해 들어가는 상호확산반응이 일어나서 양 농도를 균일하게 하려는 성질을 갖고 있다. 따라서 Si 금속분말을 강판의 표면에 접촉시켜 고온에서 소둔하면, Si농도차이 때문에 분말중 Si는 강판내로 이동하고 강판중 Fe가 분말쪽으로 이동하는 상호 확산반응이 진행된다.

11> Fe와 Si의 상호확산속도를 비교하면, Si 확산속도가 Fe에 비해 1000~1200℃ 온도영역에서 거의 2배정도 빠르며, 이에 따라, 상호 불균일한 확산상태인 크켄달 이펙트(Kirkendall Effect)라는 현상이 발생한다. 그런데 이러한 불균일한 확산상태는 확산반응부 계면에 불균일상태의 결합을 만들거나 반응부 표면에 FeSi_2 , FeSi , Fe_5Si_3 및 Fe_3Si 등과 같은 여러가지 화합물이 생성시켜 제조된 소재의 자기적 특성을 열화시키는 요인으로 작용한다. 따라서 상술한 Si

함유 분말을 강판에 도포하여 고온확산을 통하여 표면결합이 없는 균일한 조성의 고규소 강판 제품을 생산하는 것은 사실상 불가능한 상태였다.

- 12> 그러므로 본 발명자는 상기 문제점을 해결하기 위하여 Si분말과 Fe분말을 이용한 확산 원리등에 대한 연구를 거듭하였으며, 그 결과, 상술한 확산반응부에서의 결합들이 Fe대비 Si의 빠른 확산속도에 기인함을 발견하고 본 발명을 제안하는 것이다.
- 13> 즉, 본 발명은 가능한한 Fe에 대하여 Si의 확산을 상대적으로 억제할 수 있도록 침규제로 이용되는 Si함유 분말제의 입도 및 조성등을 제어함과 아울러, 그 제조조건을 설정함을 특징으로 한다. 다시 말하면, 본 발명은 강판 표면의 확산반응부에 Fe와 Si가 결합된 복합화합물을 형성함이 거의 없이 Si원자가 Fe원자와 상호 동일량씩 치환되는 확산이 가능하도록 Si함유 분말의 입도와 조성을 제어하고, 그 제조조건을 설정함을 특징으로 한다.
- 4> 본 발명에서 Si원자의 확산량 제어를 위하여 채용한 단위기술을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- 5> 첫째, 본 발명에서는 Si성분의 확산속도를 보다 늦추기 위해, Si금속 단독분말을 침규 확산용 도포제로 사용하지 않고 Si금속이 Fe금속과 결합된 화합물형태인 FeSi_2 , FeSi , Fe_5Si_3 또는 Fe_3Si 상태의 Fe-Si계 소성분말물을 만들어 이를 침규확산용 도포제의 기본성분으로 이용한다. 더 나아가 이러한 Fe-Si계 소성분말이 Fe-Si계 화합물형태로 존재할 수 있도록 그 분말중 Si함량을 70중량%이하로 제한하고 있다.

- 16> 둘째, 본 발명에서는 상기 Fe-Si계 소성분말을 이용할 때, 그 표면에 소정치 이하의 산소함량을 갖는 산화막이 형성된 소성분말을 이용한다. 이렇게 산화막이 형성된 분말을 침규를 위한 피복제로 이용함으로써 후속하는 고온확산소둔시 Si의 확산속도를 제어할 수 있다.
- 17> 셋째, 본 발명에서는 Si원자의 확산을 억제하기 위해 Fe-Si계 소성분말의 입경을 미세화한후, 이를 강판 표면에 도포함으로서 소재와 금속분말과의 표면 접촉면적, 즉 상호 반응면적을 판 접촉시 보다 30%이하로 축소시킨다. 구체적으로 본 발명에서는 상기 Fe-Si계 소성분말의 입도를 -325mesh로 제한한다.
- 8> 넷째, 본 발명에서는, Fe-Si계 분말 중심의 도포제 조성물이 소재표면과의 밀착성을 확보하게 하고, 이러한 분말의 소재표면 도포시, 코팅성을 확보하기 위하여 물에서의 분산성이 극히 우수한 콜로이드입자 크기의 극미립 실리카입자를 도포제의 바인더(Binder)로서 혼합 첨가한다.
- 9> 마지막으로, 본 발명에서는, 상기와 같이 마련된 Fe-Si계 소성분말을 슬러리상태로 강판 표면에 도포한후, 고온확산소둔시킬때 그 강판 표면부에 얇은 산화막이 형성될 수 있도록 분위기가스를 제어한다. 이러한 표면산화물층은 상호확산반응의 방해막으로 작용하므로 Si원자가 소재로 확산하는 것을 억제할 수 있게 한다.
- 2> 먼저, 본 발명의 침규확산용 피복조성물을 구체적으로 설명한다.
- 1> 본 발명의 침규확산제의 주성분인 Fe-Si계 분말은 Fe분말과 Si분말을 상호 혼합하여 질소나 수소 또는 수소와 질소의 혼합가스하에서 1000~1200℃의 온도에서 3~5시간 소성하여 제조할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니며 다양한 방법으로 그 제조가 가능한 것이다

. 이때 Fe 분말과 Si분말의 배합량에 따라 소성분말의 화합물성분이 변화되며, 이론적으로는 50%Si+50%Fe시의 경우 FeSi_2 의 화합물이 생성되며, 34%Si+66%Fe시에는 FeSi 의 화합물이, 25%Si+75%Fe시에는 Fe_5Si_3 의 화합물로, 14%Si+86%Fe시에는 Fe_3Si 의 화합물로 존재하게 된다. 그러나 실제 소성시에는 초기 혼합상태에 따라 여러 화합물이 조금씩 혼재되어 있을 수 있다.

3> 본 발명에서는 이렇게 얻어진 Fe-Si계 소성분말에서 Si성분 함량을 20~70중량%로 제한한다. 만일 Si함량이 20%미만이면, Si자체 함량이 너무 적어 확산속도가 너무 느릴 수 있으며, 또한 자체 밀도가 커서 현장에서 소재표면에 코팅작업시 분산성이 저조할 수 있다. 그리고 Si함량이 70%를 초과하면 주성분이 FeSi_2 및 과잉의 금속Si상의 혼합물로 존재하므로 금속Si성분이 소재표면에 접촉되어 확산소둔시 표면에 결합부 생성가능성이 크며, 아울러 칩규량의 제어가 어려워질 수 있다.

3> 본 발명에서는 상기와 같은 Fe-Si계 소성분말을 마련할 때, 그 소성 및 냉각공정에서 상기 소성분말의 표면에 얇은 산화막을 형성시킨다. 이러한 얇은 산화막은 후속하는 확산소둔반응시 규소의 확산속도를 제어하여 소재 표면에 결합 생성을 억제하여 우수한 자기적특성의 제품을 얻을 수 있게 한다.

4> 이때, 형성된 표면산화막의 산소함량을 2.0%이하로 제어한다. 왜냐하면 그 함량이 2.0%를 초과하면 후속하는 고온확산소둔공정에서 Si 확산속도가 너무 늦어지는 문제가 있기 때문이다.

5> 바람직하게는 표면산화막중 상기 산소함량을 0.3~2.0%범위로 제한하는 것인데, 이는 산소함량이 0.3%미만이면 표면산화막형성에 따른 상술한 효과를 기대할 수 없기 때문이다.

- 16> 한편, 상기와 같이 제조된 Fe-Si계 소성분말을 전기강판의 도포제로 사용하는 경우, 이러한 소성분말을 슬러리상태로 만들어 이를 롤코터를 이용하여 강판표면에 코팅함이 생산현장에서 가장 경제적이다. 그런데 확산제인 Fe-Si계 소성분말 입도가 가능한한 미세하여야 현장에서의 코팅작업시 도포작업성이 우수해지고 확산반응시의 소재의 표면형상 관리측면에서도 유리하다. 그러나 상기 소성반응이 끝난 Fe-Si계 소성분말은 고온장시간 반응에서 다소 상호 용착된 반덩어리 상태로 있으므로 그 분말의 입도를 미세하게 관리해야 할 필요가 있다.
- 7> 따라서 본 발명에서는 이를 고려하여 상기와 같이 마련된 Fe-Si계 소성분말의 입경을 미세화함이 바람직하며, 이러한 분말의 입도크기가 미세화 될수록 현장 도포작업성 측면등에서 유리하다. 다만 미립 분말화 작업 생산성을 고려하여 그 입도를 -325mesh로 한정하는 보다 바람직하다.
- 8> 한편, 본 발명에서는 상기와 같이 마련된 Fe-Si계 분말의 현장 도포작업성 및 도포시의 Si 확산량제어를 고려하여, 그 분말을 용매에 녹여 슬러리용액을 제조하여, 이를 도포제로 사용한다.
- 9> 본 발명에서는 이러한 용매로써 콜로이달 상태의 실리카용액을 사용한다. 이때, 실리카 성분은 콜로이달 상태의 크기를 가진 극미세 SiO_2 입자로서, 이러한 미세입자가 물에 분산되어 있으므로 타 고형입자와 혼합사용시 슬러리액의 점성을 증가시킬 수 있어서 도포작업성이 확보할 수 있다.

- 10> 본 발명에서는 상기 조성의 Fe-Si계 분말 100중량부에, 실리카가 그 고형분 기준으로 15~30중량부가 되도록 조성된 실리카용액을 첨가함이 바람직하다. 만일 실리카의 고형분 기준 첨가량이 15중량부미만이면, 소재 표면과의 장력차이에 의해 피복조성물의 표면 갈라짐이 심하여 소재표면의 부착성이 불량해 질 수 있으며, 30중량부를 초과하면 이상 첨가시 도포특성이 불량하고 또 이후 확산소둔시 침규소 확산속도가 너무 늦어서 장시간의 소둔이 필요하므로 바람직하지 않다.
- 11> 다음으로, 상기 피복조성물을 이용한 본 발명의 전기강판 제조방법을 설명한다.
- 12> 본 발명은 상술한 조성의 피복조성물을 이용하여 Si을 2.0~3.3중량% 범위로 함유하는 방향성 전기강판이나 무방향성 전기강판 표면에 도포한후 고온소둔함으로써 고규소 전기강판을 제조할 수 있다.
- 13> 일반적으로 방향성전기강판의 제조공정은 제조사 마다 다소의 공정차이는 있지만 제강에서의 성분조정, 강슬라브 제조, 재가열한후 열간압연, 열연판소둔 및 냉간압연으로 두께조정, 탈탄소둔, 2차재결정을 위한 고온소둔 및 최종 절연코팅공정으로 이루어져 있는데, 본 발명에는 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 본 발명은 상기 열연판소둔공정이 생략되는 공정에도 적용될 수 있으며, 상기 탈탄소둔공정과 함께 질화처리하는 공정을 포함하는 방향성 전기강판 제조공정에서도 적용할 수 있다.
- 14> 그리고 이러한 공정으로 제조되는 제품의 표면에는 고온소둔시 형성되는 Glass피막(학명은 포스테라이트, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 및 절연코팅층의 2중피막이 형성되어 있다. 이외에도 고온소둔시

특수 첨가제를 부가하여 Glass 피막층 형성이 억제된 소재층을 만들고 그위에 절연코팅층을 형성하여 제조되는 Glassless 제품도 있다.

15> 본 발명에서 상기 조성의 피복조성물이 도포될 방향성 전기강판은 상기 2차재결정이 완성되어 기본적인 자성이 완성된 일반적인 방향성 전기강판 소재를 이용할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 상기 통상적인 방향성 전기강판 제조공정에서 얻어질 수 있는 고온소둔판, Glassless 강판제품 및 2중피막이 형성되어 있는 강판제품과 같이 2차재결정이 완료된 방향성 전기강판제품이면 모두 그 대상이 될 수 있다. 이때, 본 발명은 이러한 전기강판의 구체적인 강조성성분에 제한되는 것은 아니나, 피복조성물이 도포될 강판은 그 자체중량%로 Si을 2.9~3.3%포함하고 있는 것이 보다 바람직하다.

16> 한편, 무방향성 전기강판의 제조공정은 제조사, 기본 제조공정, 또는 사용 용도에 따라 다소의 차이는 있지만 통상적으로 제강에서의 성분조정, 강슬라브 제조, 재가열 및 열간압연, 열연판소둔 및 냉간압연으로 두께조정, 재결정소둔 및 최종 절연코팅공정등의 순서로 제조되는 것이 기본이며, 이러한 제조공정, Si 함량 또는 자성수준에 따라 다양한 종류의 제품이 생산 판매되고 있다.

17> 본 발명에서 상기 조성의 피복조성물이 도포될 강판으로 상술한 통상적인 무방향성 전기강판 제조공정에서 냉간압연으로 얻어지는 냉간압연판을 이용할 수 있으며, 이때 그 구체적인 제조공정에 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명에서는 이러한 통상의 무방향성 전기강판 제조공정에서 얻어지는 냉연강판의 표면에 침규확산용 피복조성물을 도포한후, 재결정소둔없이 이에 확산소둔을 행하여 고규소화할 수 있다. 이때, 본 발명은 이러한 피복조성물이 도포될 냉

연강판의 구체적인 조성에 제한되는 것은 아니나, 그 자체중량%로 Si을 2.0~3.3%함유하고 있는 것이 보다 바람직하다.

- 18> 본 발명에서는 상기 상기 2차재결정소둔을 거쳐 제조된 방향성 전기강판 표면에 형성된 표면피막을 산세처리로 제거한 후 롤코타를 이용하여 상술한 피복조성물을 도포할 수 있으며, 무방향성 전기강판제조 경우 1차소둔된 냉연강판 표면에 이를 도포할 수 있다.
- 19> 상기와 같이 피복조성물은 도포된 강판은 건조된후 권취되는데, 이때, 그 건조온도를 200~700℃로 제한함이 바람직하다. 만일 건조온도 200℃미만에서는 건조시간이 너무 길어져 생산성이 좋지 않으며, 700℃를 초과하면 소재 표면에 산화물 생성이 우려가 있기 때문이다.
- 20> 이어, 상기 권취된 강판을 소둔로에 장입하여 확산소둔시키는데, 이때 그 소둔온도를 1000~1200℃로 제한한다. 만일 그 소둔온도가 1000℃미만이면 침투속도가 너무 느려 확산에 장시간 소요될 뿐만 아니라 침투반응 경계면의 표면형상이 조악하게 될 수 있어 자성이 열화될 가능성이 있다. 그리고 1200℃를 초과하면 반응속도가 너무 빠름과 아울러, 권취코일의 표면끼리 판붙음현상이 나타나서 이후 분리작업시 작업성이 나빠질 수 있다.
- 21> 따라서 경계면의 표면형상 및 작업성을 고려하여 보다 바람직하게는 확산소둔온도를 1050~1200℃로 제한하는 것이다.
- 22> 또한 본 발명에서는 이러한 확산소둔시 그 분위기가스를 20%이상의 수소함유 질소가스 분위기로 제어할 것이 필요하다. 왜냐하면 그 수소함량이 20%미만시에는 소재표면에 얇고 치밀한 SiO₂계 산화막층이 형성되어 소재내부로의 침투확산반응이 방해될 수 있으며, 또한 소재 성

분중의 일부라도 Al성분이 존재시 소둔후 냉각시 AlN 석출물을 형성하여 철손이 급격히 열화될 수 있기 때문이다.

3> 한편 이때의 확산소둔시간은 1~10시간으로 제한함이 바람직한데, 이는 그 소둔시간이 1시간미만에서는 침규량이 적고, 10시간을 초과하면 침규량이 너무 과다하여 적정관리가 어렵고 과잉의 장시간 반응으로 소재표면의 형상을 악화시킬 수 있기 때문이다.

4> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다 .

5> (실시예 1)

6> 중량%로, C:0.0025%, Si: 3.1%, Mn: 0.012%, P: 0.028%, N: 0.0003%, S: 0.0007%, 잔여 철 및 불가피한 불순물을 포함하는 강슬라브를 통상의 방향성전기강판 제조공정을 이용하여 AlN성분을 주석제제로 하여 0.23mm두께의 방향성 전기강판제품을 제조하였으며, 이후 그 표면을 산용액으로 처리하여 절연피막층을 완전히 제거하였다. 그리고 이러한 절연피막이 제거된 강판의 표면에 롤코타를 이용하여 하기 표 1과 같이 Fe-Si계 소성분말을 콜로이달 실리카용액을 녹여 조성된 침규확산용 피복조성물을 도포하였다. 한편 여기에서 사용된 Fe-Si계 분말은, Si분말과 Fe분말의 배합비를 Si금속분말 기준 12~80%로 변화시켜 혼합한후 1100~1175℃에서 5시간 소성하여 제조된 것으로서, 이때, Fe-Si계 분말의 표면산화물중 산소함량을 0.05~3.2%로 조정하였으며, 이-325mesh이하로 분급된 미립 Fe-Si계 분말을 사용하였다.

> 또한 용매 콜로이달 실리카용액은 시중에서 유통되는 통상의 30% 콜로이달 실리카용액 제품을 이용하였으며, 상기 Fe-Si계 소성분말에 대하여 실리카 고형분을 표 1과 같은 범위로 제어한 후 사용하였다.

- 58> 이렇게 피복조성물이 도포된 강판을 250℃에서 2분간 건조한후, 권취하여 대형코일로 만들었다. 그리고 권취된 강판에 대하여 1125℃에서 3시간 50%수소 함유 질소가스하에서 확산소둔하였으며, 이어, 침규확산반응이 끝난 강판 표면의 미반응물을 제거한후 마그네슘, 알루미늄 및 칼슘의 혼합인산염과 콜로이드실리카성분에 미량의 무수크롬산으로 구성된 코팅제를 도포하여 절연코팅층이 형성된 최종 고규소 방향성 전기강판을 제조하였다.
- 59> 이들 제품의 소재Si 함량과 자기적특성등을 조사하였으며, 자기적 특성은 단판측정기로 철손값 및 자속밀도(B8)값을 조사하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 한편, 여기서 철손 $W_{10/50}$ 은 50Hz, 1.0Tesla에서의 철심손실을, $W_{10/400}$ 은 400Hz, 1.0Tesla에서, $W_{5/1000}$ 은 1000Hz, 0.5Tesla에서의 철심손실을 나타내며, 자속밀도 B8은 800A-turn/m의 자화력을 받았을 때 발생하는 단위면적당의 자속수를 Tesla로 나타내며, 그리고 소재 Si량은 습식분석 결과치이다. 소재 단면은 광학현미경으로 확대 관찰한 결과이다

30>

【표 1】

구분	Fe-Si분말			c.silica 첨가량 (g)	자성				소재 단면	Si 량(%)
	Si량 (%)	O량 (%)	첨가량 (g)		B _g (T)	W _{10/50} (W/Kg)	W _{10/400} (W/Kg)	W _{5/1000} (W/Kg)		
발명예1	40	0.05	100	15	1.68	0.27	5.7	6.5	양호	6.6
발명예2	40	0.5	100	15	1.69	0.21	5.2	5.9	양호	6.4
발명예3	40	1.0	100	15	1.69	0.22	5.3	6.0	양호	6.3
발명예4	40	1.6	100	15	1.69	0.22	5.4	6.0	양호	6.1
비교예1	40	2.2	100	15	1.70	0.25	5.8	6.3	양호	6.0
비교예2	40	2.8	100	15	1.71	0.26	5.9	6.4	양호	5.9
비교예3	40	3.2	100	15	1.71	0.29	6.3	6.8	양호	5.5
비교예4	12	1.2	100	15	1.75	0.26	5.8	6.9	양호	4.8
발명예5	50	1.2	100	15	1.69	0.21	5.3	5.9	양호	6.3
비교예5	80	1.2	100	15	1.63	0.28	5.9	7.2	결함심 함	6.7
비교예6	40	1.2	100	12	1.59	0.25	5.8	7.0	부분결 함	6.8
발명예6	40	1.2	100	20	1.68	0.22	0.53	5.8	양호	6.4
비교예7	40	1.2	100	40	1.72	0.26	6.1	6.5	결함	5.6

- 1> 표 1에 나타난 바와 같이, 그 조성성분뿐만 아니라 그 표면산화물의 산소함량이 적정치로 제어된 본 발명예(1~6)은 모두 그 자기특성이 우수할 뿐만 아니라 소재 단면형상도 양호하였다.
- 2> 이에 반하여, Fe-Si계 소성분말의 표면산화물의 산소함량이 과도한 비교예(1~3)의 경우는 침규소량이 적어서 자기적 특성치가 상대적으로 저조하였다.
- 3> 한편, Fe-Si 소성분말중 Si함량이 12%로 부족한 비교예(4)에서는 침규량이 상대적으로 적었으며, Si 함량이 80%로 높은 비교예(5)는 단면결함발생으로 인하여 침규량이 극히 높음에도 불구하고 전체적인 자성이 좋지 않았다.

- 14> 또한, colloidal silica 사용량이 적은 비교예(6)은 단면결합과 더불어 과잉 침규소현상으로 자성이 상대적으로 좋지 않았으며, 그 사용량이 과도한 비교예(7)은 단면형상이 불량하고 저침규량으로 자성이 저조하였다.
- 15> (실시예 2)
- 16> 중량%로, C: 0.0018%, Si: 3.02%, Mn: 0.020%, P: 0.005%, Ni: 0.017%, N: 0.0005%, 잔여 철 및 불가피한 불순물을 포함하여 조성되는 강슬라브를 1250℃에서 재가열한후 열간압연하여 2.5mm두께의 열간압연판을 제조하였다. 이어, 1020에서 5분간 열연판소둔하고 산세처리한 후 최종두께인 0.20mm로 냉간압연한후, 그 표면에 부착된 압연유를 제거하였다.
- 17> 그리고 이와와 같이 얻어진 냉연강판 표면에 표 2와 같은 침규확산용 피복조성물을 도포하였다. 한편, 여기에서 사용된 Fe-Si계 분말은, Si분말과 Fe분말의 배합비를 Si금속분말 기준 10~80%로 변화시켜 혼합한후 1100~1175℃에서 5시간 소성하여 제조된 것으로서, 이때, Fe-Si계 분말의 표면산화물중 산소함량을 0.05~3.2%로 조정하였으며, 이후 325mesh이하로 분급된 미립 Fe-Si계 분말을 사용하였다.
- 18> 또한 용매 콜로이달 실리카용액은 시중에서 유통되는 통상의 30% 콜로이달 실리카용액 제품을 이용하였으며, 상기 Fe-Si계 소성분말에 대하여 실리카 고형분을 표 2과 같은 범위로 제어한 후 사용하였다.
- 19> 이렇게 피복조성물이 도포된 강판을 250℃의 온도에서 2분동안 건조한후, 그 표면 도포상태를 육안으로 관찰하였으며, 이어, 권취하여 대형코일로 만들었다. 그리고 권취된 강판에 대하여 50%수소함유 질소분위기에서 1125℃에서 3시간동안 확산소둔하였으며, 이어, 침규확산반응이 끝난 강판 표면의 미반응물을 제거한후 크롬산염 및 아크릴계수지를 주성분으로 하는

유무기복합코팅제를 도포하여 절연코팅층이 형성된 최종 고규소 무방향성 전기강판을 제조하였다.

70> 이들 제품의 소재Si함량과 자기적특성을 조사하여 표 2에 나타내었으며, 그 구체적인 자기특성 조사방법과 평가기준등은 실시예 1과 동일하다.

71> 【표 2】

구분	Fe-Si조성물			c.silica	자성				소재	Si 량(%)	
	Si량 (%)	O량 (%)	첨가량 (g)	첨가량 (g)	B ₈ (T)	W _{10/50} (W/Kg)	W _{10/400} (W/Kg)	W _{5/1000} (W/Kg)	단면		
발명예1	40	0.05	100	15	1.28	0.71	9.8	9.5	부분결 합	6.0	
발명예2	40	0.5	100	15	1.31	0.64	9.1	8.8		양호	5.7
발명예3	40	1.0	100	15	1.32	0.64	9.2	8.9		양호	5.6
발명예4	40	1.6	100	15	1.33	0.63	9.3	8.9		양호	5.5
비교예1	40	2.2	100	15	1.34	0.69	7.6	9.0	양호	5.2	
비교예2	40	2.8	100	15	1.35	0.72	9.7	9.2	양호	5.1	
비교예3	40	3.2	100	15	1.37	0.76	10.3	10.0	양호	4.6	
비교예4	12	1.2	100	15	1.36	0.74	10.0	9.6	양호	4.9	
발명예5	50	1.2	100	15	1.33	0.63	9.2	8.8	양호	5.6	
비교예5	80	1.2	100	15	1.23	0.66	9.7	9.5	결함심 합	5.7	
비교예6	40	1.2	100	12	1.23	0.68	10.1	9.8	부분결 합	6.7	
발명예6	40	1.2	100	20	1.32	0.62	9.0	8.7	양호	6.8	
비교예7	40	1.2	100	40	1.35	0.61	9.6	9.4	결합	5.8	

72> 표 2에 나타난 바와 같이, 그 조성성분뿐만 아니라 그 표면산화물의 산소함량이 적정치로 제어된 본 발명예(1~6)은 모두 그 자기특성이 우수할 뿐만 아니라 소재 단면형상도 양호하였다.

- 73> 이에 반하여, Fe-Si계 소성분말의 표면산화물의 산소함량이 과도한 비교예(1~3)의 경우는 침규소량이 적어서 자기적 특성치가 상대적으로 좋지 않았다.
- 74> 한편, Fe-Si 소성분말중 Si 함량이 12%로 부족한 비교예(4)에서는 침규량이 상대적으로 적었으며, Si 함량이 80%로 높은 비교예(5)는 단면결함발생으로 인하여 침규량이 극히 높음에도 불구하고 전체적인 자성이 좋지 않았다.
- 75> 또한, colloidal silica 사용량이 적은 비교예(6)은 단면결함과 더불어 과잉 침규소현상으로 자성이 상대적으로 좋지 않았으며, 그 사용량이 과도한 비교예(7)은 단면형상이 불량하고 저침규량으로 자성이 저조하였다.

【발명의 효과】

- 76> 상술한 바와 같이, 본 발명은 그 입도와 조성성분뿐만 아니라 그 표면산화물에서의 소량이 최적으로 제어된 Fe-Si계 소성분말을 전기강판의 침규도포제로 이용함으로써, 강판의 고규소화에 따라 상용주파수 및 고주파 자기특성이 극히 우수한 고규소 전기강판을 효과적으로 제조할 수 있는 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

그 입도가 -325mesh이고 Si를 20~70중량% 함유한 Fe-Si계 소성분말 100중량부; 및 상기 Fe-Si계 소성분말기준으로 실리카를 그 고형분 기준으로 15~30중량부 함유한 콜로이달 실리카 용액;을 포함하여 조성되고,

상기 Fe-Si계 소성분말은 그 표면에 산소함량 2.0%이하의 표면산화물층을 가짐을 특징으로 하는 전기강판 피복조성물

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 Fe-Si계 소성분말은 Fe-Si계 복합화합물형태의 분말인 것을 특징으로 하는 전기강판 피복조성물.

【청구항 3】

제 1항에서, 상기 Fe-Si계 소성분말은 그 표면에 산소함량 0.3~2.0%의 표면산화물층을 가짐을 특징으로 하는 전기강판 피복조성물

【청구항 4】

Si를 2.0~3.3중량% 범위로 함유하는 전기강판 표면에 상기 청구항 1~3항과 같이 조성된 피복조성물을 도포한후 200~700℃에서 건조시키는 단계; 그리고

상기 건조된 강판을 20%이상의 수소함유 질소가스 분위기하에서 1000~1200℃온도범위로 환산화시키는 단계;를 포함하는 고규소 전기강판 제조방법.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 건조된 강판을 1050~1200℃에서 확산소둔처리하는 것을 특징으로 하는 고규소 전기강판 제조방법.